

# NÁHLED DO PROBLEMATIKY TĚŽKÝCH PLYNŮ A MODELOVÁNÍ JEJICH ROZPTYLU

## HEAVY GASES PREVIEW AND MODELING OF THEIR DISPERSION

SKŘEHOT, P.A. & MAREK, J. & SKŘEHOTOVÁ, M. & PÍŠALA, J.

### **Abstrakt**

*V odborných pracích zaměřených na otázky bezpečnostního inženýrství nebo prevenci průmyslových havárií se můžeme v různých souvislostech setkávat s pojmem „těžký plyn“. Ovšem jeho konkrétnější vymezení, jakož i podrobnější informace o této problematice, obvykle chybí. Není se však čemu divit. Jedná se totiž o téma značně složité a relativně málo známé. Přitom znalosti o chování těžkých plynů v reálné atmosféře jsou pro naplňování direktivy SEVESO v praxi nesmírně důležité. Je tedy žádoucí této problematice věnovat náležitou pozornost a podporovat v tomto směru také rozvoj znalostí odborné veřejnosti. Tento příspěvek proto shrnuje poznatky o těžkých plynech a uvádí je do kontextu s praktickými aspekty.*

### **Abstract**

*In professional work focusing on safety engineering issues and prevention of industrial accidents we can meet, in various contexts, with the term "heavy gas". But more specific definition, as well as more detailed information on this issue, is usually missing. However, this is not surprising. It is a very complex topic and relatively unknown. Knowledge about the behavior of heavy gases in the real atmosphere is very important for fulfilling the SEVESO directive in practice. Therefore, it is desirable to pay appropriate attention to this topic and to promote, in this way, the development of knowledge for relevant specialists. This post summarizes the findings about heavy gases and put them into the context with the practical aspects.*

### **Klíčová slova**

*těžký plyn, modelování, prevence havárií*

### **Key Words**

*Heavy Gas, Modeling, Accident Prevention*

## Úvod

Pojmem těžký plyn (anglicky Dense Gas) se označuje plyn, který má vyšší molekulovou hmotnost než vzduch ( $28,96 \text{ g.mol}^{-1}$ ), anebo se nachází ve stavu, kdy má oproti vzduchu významně vyšší hustotu ( $1,29 \text{ kg.m}^{-3}$ ). V průmyslové praxi je první z uvedených skupin zastoupena například fluorem, chlórem, chlorovodíkem nebo ozonem. Druhá skupina pak může zahrnovat prakticky všechny plyny skladované pod vysokým tlakem nebo v kryogenním stavu – například fluorovodík, amoniak, kyslík, dusík ad. Při svém úniku do atmosféry tyto plyny za určitých okolností vytvářejí oblaky o relativní hustotě vyšší než je hustota okolního vzduchu, což vede k jejich klesání k zemskému povrchu (odtud název „těžký plyn“). Z pohledu termodynamiky se tyto plyny označují také jako negativně vznášivé (anglicky Negatively Buoyant Gas).

## Vznik těžkého plynu

Samotný vznik těžkého plynu závisí především na fyzikálně-chemických vlastnostech unikajícího plynu a na podmínkách, za kterých je tento plyn skladován. V tomto smyslu hraje největší roli rozdíl tlaku mezi jednotlivými prostředními (tj. tlak uvnitř zařízení, resp. tlak volné atmosféry, kam plyn uniká). U plynů skladovaných pod vysokým tlakem se během jejich úniku uplatňuje Joule-Thomsonův jev, který způsobí jejich ochlazení. Vysvětlení Jouleova-Thomsonova jevu bezprostředně souvisí s existencí mezimolekulárních sil (van der Waalsových). Při expanzi plynu totiž dochází ke změnám vzdáleností mezi molekulami, k čemuž je nutno vykonat práci působící proti těmto silám, které se snaží udržet molekuly co nejbližší u sebe [1]. Závislost teploty plynu na tlaku lze v takovém případě popsat rovnicí 1:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \mu \cdot dp \quad (1)$$

kde  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$  definuje závislost teploty plynu na tlaku za konstantní entalpie  $H$  a představuje tak Jouleův-Thomsonův koeficient označovaný  $\mu$  [ $\text{K.Pa}^{-1}$ ].

Znaménko koeficientu  $\mu$  pro daný plyn závisí na hodnotě jeho teplotního součinitele objemové roztažnosti. Je-li kladný, pak při poklesu tlaku  $p$  se bude snižovat také jeho termodynamická teplota  $T$  [K]. Chování reálného plynu lze ovšem nejlépe aproximovat pomocí van der Waalsova plynu, pro nějž platí rovnice 2:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2)$$

odkud pro tlak lze odvodit vztah (rovnice 3):

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

kde  $a$  [ $\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ] resp.  $b$  [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] jsou van der Waalsovy koeficienty,  $R$  je molární plynová konstanta a  $V$  je objem plynu [ $\text{m}^3$ ].

Aby došlo při expanzi plynu k poklesu jeho teploty, musí být splněna nutná podmínka, a to že plyn musí mít nižší teplotu  $T$ , než je jeho inverzní teplota  $T_i$  (rovnice 4). Pro většinu plynů je za běžných atmosférických teplot ( $-50^\circ\text{C}$  až  $+50^\circ\text{C}$ ) tato podmínka splněna (např. pro kyslík je  $T_i = 620^\circ\text{C}$ ); výjimkou jsou pouze nejjednodušší plyny, jakými je vodík nebo helium, které mají příliš nízkou inverzní teplotu (pro vodík je  $T_i = -68^\circ\text{C}$ , pro helium je  $T_i = -233^\circ\text{C}$ ).

$$T_i = \frac{2a}{bR} \quad (4)$$

Dále vznik těžkého plynu ovlivňuje i hmotnostní rychlost úniku a charakteristiky úniku (např. velikost únikového otvoru). Jedná-li se o intenzivní kontinuální únik (např. typu „jet“), anebo o jednorázový únik velkého množství, má plyn tendenci okamžitě se rozepnout do okolního prostoru. Jelikož ale expanduje do reálné atmosféry a nikoli do vakua, dochází nejen k překonávání účinku mezimolekulárních van der Waalsových sil (viz výše), ale také odporu, který mu klade okolní vzduch. Tento odpor vzniká jednak v důsledku turbulentního tření na čele rozšiřující se „bublina“ plynu a jednak v důsledku existence atmosférického tlaku, který nutí unikající plyn konat objemovou práci (plyn vlastně „zdvihá atmosféru“ nad ním). Z tohoto důvodu unikající plyn zaujme menší objem, než by tomu bylo ve vakuu, díky čemuž nabude vůči vzduchu i výrazně vyšší relativní hustotu.

Jak již víme, při expanzi se plyn současně i ochlazuje. V reálné atmosféře tento děj probíhá adiabaticky a lze jej popsat Poissonovou rovnicí [2] (viz rovnice 5).

$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const.} \quad \text{přičemž} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (5)$$

kde  $\kappa$  je Poissonova konstanta (pro vzduch je  $\kappa = 1,4$ ).

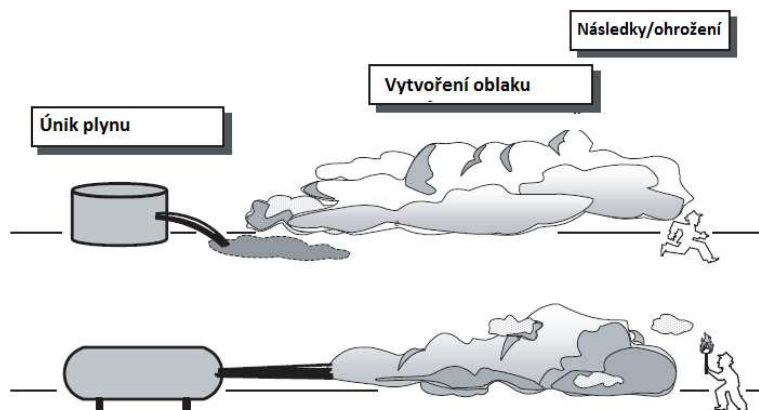
Při velkém počátečním tlaku (řádově 100 barů) se unikající plyn může ochladit až o desítky stupňů. Největší ochlazení nastává tehdy, když plyn uniká přes malý otvor (např. únik typu „jet“) nebo přes pórovitou přepážku [2].

Tím, jak unikající plyn vtéká do atmosféry, vytváří ostře ohraničenou chladnou „bublinu“, která působením gravitační síly klesá k zemskému povrchu. Nepůsobí-li na ni současně i turbulentní větrné proudění, rozlévá se postupně do stran a vytváří přízemní vrstvu, popř. „zatéká“ do nejrůznějších prohlubní. V takovém případě se „bublina“ s okolním vzduchem prakticky nemísí, neboť díky jejím odlišným teplotním charakteristikám vzniká nad ní lokální teplotní inverze (viz obrázek 1). Tuto situaci lze v jistém smyslu připodobnit k výškové inverzi, jež nastává během jihovýchodní anticyklonální situace v zimním období. Při ní se nad podchlazené území střední Evropy ve větších výškách od jihovýchodu nasouvá teplý vzduch [3], díky čemuž dojde k uzavření chladného a těžšího vzduchu při zemi vzduchem teplejším, lehčím.



Obr. 1: Oblak aerosolu těžkého plynu za bezvětří [4].

Je-li dotace látky během úniku skutečně velká a úbytek tepla rychlý, což nastává zejména při dvoufázovém úniku zkapalněných plynů nebo únicích typu „jet“, dochází současně též ke vzniku disperze. Disperze představuje aerosol tvořený viditelným shlukem drobných, okem nerozeznatelných, kapiček (např. při úniku zkapalněného kyslíku, dusíku nebo amoniaku) nebo krystalků (např. při úniku stlačeného oxidu uhličitého). Tento oblak je pozorovatelný tehdy, je-li jeho hustota alespoň o 1% větší než hustota vzduchu [5]. Obě tyto situace ilustrativně zachycuje obrázek 2



Obr. 2: Vznik oblaku aerosolu po dvoufázovém úniku zkapalněného plynu (situace nahoře), resp. po úniku plynu typu „jet“ (situace dole) [6].

## Rozptyl těžkého plynu

Jak již bylo uvedeno, typickou vlastností těžkých plynů je, že po svém vzniku klesají k zemskému povrchu, podél něhož se šíří a postupně rozptylují. Za klidného počasí a při relativně rovnom, nepřilíš zdrsňém povrchu se proudění („tečení“) těžkého plynu podél

zemského povrchu blíží laminárnímu (viz obrázek 1). Tato situace ale ve skutečnosti nastává zcela ojediněle, neboť v reálné atmosféře se vždy určitým způsobem uplatňují vlivy způsobující turbulence. Turbulentní proudění představuje poměrně složitou strukturu pohybu jednotlivých částic, kdy se jejich proudnice často vzájemně „proplétají a mísí“, a to zpravidla s výraznou časovou proměnlivostí až chaotičností. K tomu, aby proudění nabylo turbulentního charakteru, musí poměr v něm působících setrvačných sil k silám vazkým (vznikajících působením tření mezi proudícím plynem a okolním vzduchem), respektive silám odporovým (vznikajících působením tření mezi proudícím plynem a zemským povrchem) překročit jistou kritickou hodnotu [7].

Pokud bychom si rozptyl oblaku těžkého plynu rozdělili do jednotlivých fází na základě působení dominantních sil, pak v **první fázi** (tj. již během úniku plynu a následného vzniku disperze) se nejvíce uplatňuje gravitace. Těžký plyn klesá k zemi („sesedá“) a snaží se energeticky stabilizovat (obrázek 2). Ve **druhé fázi**, během které se rozšiřuje („teče“) podél zemského povrchu (obrázek 3) se postupně začínají uplatňovat odporové a vazké síly způsobující vznik turbulencí. Oblak se začne promíchávat („víří“) a postupně se naředuje vzduchem, který do něj proniká (obrázek 4). Tuto fázi ovlivňuje jak rychlost šíření oblaku podél povrchu (daná hybností získanou při úniku ze zařízení), tak i účinky proudícího vzduchu nebo přirozené tepelné konvekce [8]. Pro svou chaotičnost je tato fáze rozptylu jen velmi obtížně fyzikálně popsatelná. Pro určitou aproximaci se používají složité parciální diferenciální rovnice nelineárního typu tzv. Navierovy a Stokesovy pohybové rovnice [7]. **Třetí fázi** rozptylu je pak úplné naředění těžkého plynu vzduchem, tj. jeho splynutí s okolní atmosférou. Zde se uplatňují zejména síly dynamické způsobené mechanickými účinky větru a v menší míře pak i difúze působící ve směru koncentračního gradientu. Tuto fázi rozptylu nejvíce ovlivňují panující povětrnostní podmínky, kdy významný vliv má stabilita atmosféry (obrázek 5).

Jakmile se hustota plynu přiblíží hustotě okolního vzduchu (tj. při dosažení objemové koncentrace cca 10 000 ppm, resp. 1 % obj.), lze pro jeho rozptyl použít některý z gaussovských modelů [8]. Uvedenou hranici je ale nutné vnímat pouze jako orientační, protože jednotlivé plyny se v reálné atmosféře chovají různě. Proto navrhl Reynolds vztah pro výpočet bezrozměrného „Richardsonova čísla ve zdroji“ ( $Ri_o$ ), jehož hodnota determinuje pomyslnou hranici mezi pasivním a ne-pasivním charakterem rozptylu [9]. Z fyzikálního hlediska Richardsonovo číslo charakterizuje rozvoj turbulentních a konvektivních pohybů ve vzduchové hmotě [10], což v případě rozptylu plynu/disperze v reálné atmosféře vyjadřuje relativní míru její potenciální energie s přihlédnutím k mechanické energii získané prostřednictvím turbulentního proudění [11]. To, zda se uniklý plyn bude chovat jako těžký plyn, tedy závisí také na rychlosti větru a stabilitě teplotního zvrstvení [12].

Pro jednorázový únik plynu lze  $Ri_o$  vypočítat pomocí rovnice 6.

$$Ri_o = \frac{g(\rho_0 - \rho_a)V_i}{\rho_a A_0 u_*^2} \quad (6)$$

kde  $g$  je gravitační zrychlení [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ],  $\rho_a$  je hustota vzduchu [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ],  $\rho_0$  je hustota uvolněné látky u zdroje úniku [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ],  $V_i$  je objem uvolněné látky [ $\text{m}^3$ ],  $A_0$  je půdorysná plocha zdroje [ $\text{m}^2$ ]  $u_*$  je frikční rychlost [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ].

Pro kontinuální únik pak lze  $Ri_o$  vypočítat pomocí rovnice 7.

(7)

kde mimo výše popsaných veličin je  $Q$  objemová rychlost úniku látky [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $d_0$  je rozměr zdroje [m],  $u_{10}$  je rychlost větru ve výšce 10 metrů nad zemí [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Na základě výpočtu pak platí:  $Ri_o \leq 1$  – plyn se bude rozptylovat pasivním způsobem;  $Ri_o > 1$  – plyn se bude rozptylovat ne-pasivním způsobem;  $Ri_o \gg 1$  – plyn se bude chovat jako těžký plyn [11].



Obr. 3: Sesedání oblaku aerosolu tvořeného amoniakem při úniku typu „jet“ [13].



Obr. 4: Tečení oblaku aerosolu tvořeného fluorovodíkem (Goldfish Test Series, AMOCO Oil Company & Lawrence Livermore National Laboratory, 1986) [14].





Obr. 5: Víření oblaku aerosolu tvořeného amoniakem (Jack Rabbit Test Program, U.S. Department of Homeland Security & U.S. Army, 2010) [15].



Obr. 6: Naředění oblaku aerosolu tvořeného amoniakem a jeho rozptyl pasivním způsobem (Jack Rabbit Test Program, U.S. Department of Homeland Security & U.S. Army, 2010) [15].

## Závěr

Studium chování těžkých plynů a jejich rozptylu v atmosféře představuje velmi náročný, komplexní úkol. Největší složitost představuje 1) obtížně popsatelná druhá fáze rozptylu a 2) variabilita chování rozptylujících se plynů za podmínek vyskytujících se v reálné atmosféře. Ta je totiž reprezentována aktuálními parametry, které se mnohdy značně odchyľují od ideálních průběhů vertikálních gradientů teploty, vlhkosti a tlaku. V reálné atmosféře proto navržené standardy a závislosti platí jen přibližně, což řešení uvedeného problému značně komplikuje. Tento fakt je všeobecně dobře znám a je důvodem, proč se fyzikové snaží pochopit chování těžkých plynů v reálné atmosféře už celé století. Po celém světě jsou proto, často i opakovaně, realizovány nejrůznější terénní experimenty, při nichž jsou simulovány nejrůznější situace. Přispět k rozšíření těchto znalostí se snaží i náš tým řešící projekt DEGAS. V českých podmínkách a s možnostmi z toho plynoucími, studujeme

problematiku těžkých plynů s cílem vytvořit zjednodušený, ale dostatečně validní model vhodný pro přenesení do SW podoby a zahrnutí do systémového modelovacího nástroje TerEx.

## Poděkování

Výsledky publikované v tomto článku vznikly v rámci řešení výzkumného projektu TH01031098 „Validace a verifikace modelu šíření a disperze těžkého plynu za specifických situací (DEGAS)“, který je spolufinancován Technologickou agenturou ČR. Uvedený projekt řeší konsorcium společností T-SOFT a.s., ERGOWORK s.r.o., České vysoké učení technické v Praze – Fakulta biomedicínského inženýrství a ÚJV Řež, a.s. za odborného přispění Znaleckého ústavu bezpečnosti a ochrany zdraví, z.ú.

## Literatura

- [1] Jouleův-Thomsonův jev. In: KUTINOVÁ B. (ed.), Technický slovník naučný. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [2] KOLAFA J. O vypouštění vzduchu z pneumatiky. [online]. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická.
- [3] SEIFERT V. Počasí kolem nás. Praha : Grada, 1994.
- [4] HERSHBERGER J. Anhydrous tank leak. [online]. <https://www.youtube.com/>
- [5] DOHÁNYOSOVÁ P., KUBINCOVÁ L., SMOLÍK J., SCHWARZ J., ŽDÍMAL V. Výkladový slovník aerosolových termínů. [online]. Praha : ÚCHP AV ČR, 2007.
- [6] KUKKONEN, J. AND NIKMO, J. Modeling atmospheric dispersion of heavier-than-air clouds containing aerosol. In: Fingas, M. (ed.), The Handbook of Handbook of Hazardous Materials Spills Technology. [online]. New York : McGraw-Hill, 2002.
- [7] BEDNÁŘ J., BRECHLER J., FUKA V. Modelování atmosférické turbulence. Vesmír 91, 498, 2012/9.
- [8] ALOHA® 5.4.4 Technical Documentation. [online]. U.S. EPA. 2013.
- [9] REYNOLDS, R.M. ALOHA Theoretical Description, Draft Technical Memorandum NOS ORCA-65 Hazardous Materials Response and Assessment Division (HMRAD) of the National Oceanic and Atmospheric Administration. [online]. Seattle : NOAA, 1992.
- [10] BEDNÁŘ J., ZIKMUNDA O. Fyzika mezní vrstvy atmosféry. Praha : Academia, 1985.
- [11] ALOHA Computer Code Application Guidance for Documented Safety Analysis: Final Report No. DOE-EH-4.2.1.3-ALOHA Code Guidance [online]. Washington D.C. : U.S. Department of Energy, 2004.
- [12] SKŘEHOT P. a kol. Prevence nehod a havárií. Praha : VÚBP & T-SOFT, 2009.
- [13] TRANSCAER. [online]. (<http://www.transcaer.com/>)
- [14] ARISTATEK. [online]. (<http://www.aristatek.com/>)
- [15] STORWOLD D.P. Jack Rabbit Test Program Trial Summary. (ATEC Project No. 2010-DT-DPG-SNIMT-E5835). In: Special Symposium on Applications of Air Pollution Meteorology on 27 January 2011. [online]. U.S. Army Dugway Proving Ground.

## Korespondenční adresa

1. ERGOWORK s.r.o., Raichlova 2659/2, 155 00 Praha 5-Stodůlky, Česká republika, e-mail: [ergowork@ergowork.cz](mailto:ergowork@ergowork.cz)



2. Znalecký ústav bezpečnosti a ochrany zdraví, z.ú., Ostrovského 253/3, 150 00 Praha 5-Smíchov, Česká republika, e-mail: [zuboz@zuboz.cz](mailto:zuboz@zuboz.cz)